⑲日本国特片庁(JP)

① 特許出頭公開

② 公開特許公報(A) 昭63-27829

	⊕Int_Cl.⁴		識別記号		广内整理备号		49公開	昭和63年(198	8)2月5日
_	G 03 C	1/00 1/72	3 0 3 3 5 3		7267 — 2 H 8205 — 2 H	.*		قــہ	
	G 03 F	9/00	<i>y</i> ,	É	3 - 7124 - 2H	審查請求	未請求	発明の数 3	(全9頁)

レジスト組成物およびその使用 図発明の名称

> 頤 昭62-145454 の特

頤 昭62(1987)6月12日 四出

⊕1986年 6 月13日 ⊕米国(US) ⊕873914 優先権主張

アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、クリフトン・パーク、 ジェームズ・ピンセン 母 明 者 カールトン・ロード、756音 ト・クリベロ

マイケル・ジョセフ・ アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、アルバニイ、ジョリア 母 明 者

ン・ナンバー3、ジョンストン・ロード、40番 オプライエン

⊕ 発明 者 ジニリア・ラム・リー アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、スケネクタディ、リバ

-・ロード、2456番

アメリカ合衆国、12305、ニユーヨーク州、スケネクタデ ①出 顋 人 ゼネラル・エレクトリ

> イ、リバーロード、1番 ツク・カンパニイ

弁理士 生沼 怎二 砂代 理 人

1. 発明の名称

レジスト組成物およびその使用

- 2. 符許請求の範囲
 - (1) (A) 有疑浴媒 100 重量部、ならびに、 (8) (1) 平均分子量が200~20. 000であり水または水性塩基に可溶性 の有段ポリマー100重負部、
 - (音) 水または水性塩基に不溶性 で沸点が少なくとも100℃の、(1) 用の溶解禁止剤である、酸に不安定な基 で置換された単純な化合物 5 ~ 1 0 0 重 益部、および、
 - (ii) 有効量のアリールオニウム

からなる固形分5~85重点部 からなるレジスト組成物。

(2) 有機ポリマーがノポラック母指であるこ とを特徴とする特許請求の範囲第1項に記録のス ピンまたは溶液注型可能な組成物。

- (3) 致に対して不安定な基で置換された溶解 禁止剤が単純な化合物の第三級プチルエステルで あることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記べ 取のスピンまたは溶液注型可能な組成物。
- (4)アリールオニウム塩がスルホニウム塩で あることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記 並のスピンまたは冷波注型可能な組成物。
- (5) アリールオニウム塩がヨードニウム塩で あることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記 載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。
- (6) 光増感剤を含有することを特徴とする特 許請求の範囲第1項に記載のスピンまたは溶液注 型可能な組成物。
- (7)溶解禁止剤がアリールヒープチルユーテ ルであることを特徴とする特許請求の範囲第1項 に記載のスピンまたは溶液注型可能が組成物。
- (8)溶解禁止剤がアリールセーブチルカーポ ネートであることを特徴とする特許研求の範囲第 1項に記載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。
 - (9)オニウム塩がヘキサフルオロアンチモン

数トリフェニルスルホニウムであることを特徴と する特許研究の範囲第1項に記載のスピンまたは 溶液注型可能な組成物。

(10) オニウム塩がベキサフルオロリン酸ジフェニル・4ーチオフェノキシフェニルスルホニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1 項に記載のスピンまたは溶液注型可能な規或物。

(11) オニウム塩がヘキサフルオロリン酸 4 ーメトキシフェニルフェニルヨードニウムである ことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の スピンまたは溶液注型可能な組成物。

(12) オニウム塩がトリフルオロメクンスルホン数 4 - メトキンフェニルフェニルヨードニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。

(13) パクーン化されたレジスト基板複合体の型造方法であって、

(i) 基板をレジスト組成物で処理してレジスト - 基板複合体を作成し、

(i) レジストー基 反 反合体を約35℃~180

によって製造された、基板とレジスト組成物から なる複合体。

(15)基反がシリコンウェハであることを特 位とする特許高求の範囲第14項に記載の複合体。

(16) 基板が領ークラッド設層外であること を特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の複合体。

3. 発明の詳細な説明。

発明の背景

本発明以前には、トンプソン(Thompson)らによって1983年アメリカ化学会(American Chemical Society)、ACS第219シンポジウム(ACS Symposium Series 219)、第111頁、「マイクロリソグラフィー入門(Introduction to Hicrolithography)」に示されているように、溶解禁止に基づくノボラックをベースとするポジ型レジストは一般に、辞済な水性塩基による現像に対してノボラック樹脂を不溶性にするための溶解禁止剤として置換1、2ージアゾナフトキノン類を利用していた。これらジアゾナフトキノンは照射の際

ての範囲の温度にベーキングし、

(前) 適用されたレジストをパターン化された様 式で刷射し、

(iV) 原射されたレジストを約35℃~185℃ の範囲の温度に加熱し、 ____

(v) 照射されたレジストを現象してパクーン化されたレジスト基板複合体を生成せしめる。 ことからなっており、

レジスト組成物が下記の成分からなる方法:

(A) 有機溶媒100重量部、ならびに、

(B) (a) 平均分子量が200~20.000 であり水または水性塩基に可溶性の有限ポリマー 100重量部、

(b) 水または水性塩基に不溶性で源点が少なくとも100での、(a) 用の溶解禁止剤である、酸に不安定な基で置換された単純な化合物 5~100重量郵、および

(c) 有効量のアリールオニウム塩 からなる固形分 5 ~ 8 5 重量節。

(14)特許請求の範囲第13項に記載の方法

に転位を受け、レジストの商光した高分は経薄水 性塩基に対して可溶性になる。これらのホトレジ ストは広く使われているが通常はジアゾナフトキ ノンに特有の吸収に基づく366nmより長い近 番外(UV)に限られている。

イトー(Ito) らの米国特許第4、491、628号に独示されているように、光開始剤としてジアリールヨードニウム塩類またはトリアリールスルホニウム塩類を用いるとその結果として違び V 領域(200~300nm)で使用することができるポジおよびネガ型で作動するレジスト組成物が得られる。これらの光開始剤は不安定な懸垂(ペンダント)基が接返して存在するビニル系ポリマーと共に使われる。これらのビニル系ポリマ

イトー(Ito) らのレジスト組成物を用いると育 効な結果が違成されうるが、これらのピニル系ポー リマーおよびそれらの酸に不安定な震慎されたモ ノマー性前駆体は市販されていない。さらに、ア

一は数分解を受けてこれら前駆体とは溶解性が非

京に異なる生成物を生成する。

リールオニウム塩を使用している結果正常な操作 条件下で再光した原過例に製造が生するため、得 られたホトレジストの性能が扱われることがある。 時には、ホトレジスト組成物中に安定剤を混入す ることによって、改良された結果が得られること がある。

水性塩基に可溶性の有農ポリマー(以後単に「ポ リマー」という)のいくつかとしては、たとえば、 フェノールブボラック樹脂、クレゾールノボラッ ク以脂、クロロフェノールノボラック以脂、メラ ミンーホルムアルデヒド樹脂、水冷性デンプン、 セルロースポリマー (たとえば、カルポキシメチ ルヒドロキシエチルセルロース、プロポキシル化 セルロース)、ポリアクリルアミド、ポリー2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリメチルビ ニルエーテル、ポリニチレンオキシド、4ーヒド ロキシフェニルマレイミドと、スチレン、スチル ベン、ビニルエーテル類および4-ヒドロキシス チレンの中から選択されたものとのコポリマー、 ならびにポリームーピニルフェノール、ポリーム ーヒドロキシーαーメチルスチレン、ポリアクリ ルアクリル設およびポリメククリル酸のようなポ リマーがある。

本発明を実施する際に、水または水性塩基可溶性レジストを製造するのに使用することができる 製不安定性基で製造した単純な化合物、すなわち 弱出されたホトレジスト領域が可溶化される。

発明の駆逐

本発明によって、水または水性塩塩 (塩基性水溶液) に可溶なレジストを得るのに有用なレジスト 出成物が提供される。この肌成物は、重量で、次の割合の成分からなる。

- (A) 有機冷燥100m、ならびに、
- (B) 重量で、
 - (1) 平均分子量 (MW) が200~20. 000であり、水または水性塩基に可溶性の有機ポリマー100部、
 - (2) 水または水性塩基に不溶性でありかつ沸点が少なくとも100でであり、(1) 用の溶解禁止剤である、数に対して不安定な基で置換された単純な化合物5~100部、および
- (3) 有効量のアリールオニウム塩からなる間形分5~85部。

本発明の実施に数し上記の所望のレジスト組成 物を類型するのに利用することができる水または

常解禁止剤(以後肌に「禁止剤」という)の中に は、たとえばつぎに帯げるものがある。

984)に、またクリベロ(Crivello)によって米

国特许河4. 058. 440号、河4. 058.

4 0 1 号、河 4、 0 6 9、 0 5 5 号および河 4、

151、175号(これらは水丸町と同じ温堤人

に迅波されており、引用によって水明如肝中に含

次に別のオニウム塩のいくつかの例を挙げる。

まれるものとする) にポけられている。

本元明の禁止剤は分子豆が約1000未満のも のが打ましい。それらは故に対して不安定な悪重 基をもってなり、その普重基はカルポン酸の t e rtープチルエステルおよびフェノール類のte ァ t ープチルカーポネートが好ましい。さらにこ れらの酸に不安定な基はトリチル、ペンジル、ペ ンズヒドリルおよび上記の禁止剤中に例示したほ 路基であってもよい。たとえば、トリアリールス ルポニウム塩、ジアリールクロロニウム塩、ジア リールプロモニウム塩、トリアリールセレノニウ ム塩、チオピリリウム塩、キサンチリウム塩、イ ミダゾリウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニ カム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルスルホニ ウム塩、フェロセニウム塩、ジアソニウム塩、ト リアリールスルホオキソニウム塩、ジアリールヨ ードオキソニウム塩、フェナジルトリアリールホ スポニウム塩、フェナシルトリアルキルアンモニ 他の例はチンベ(H.-J. Tiape) およびパウマン(H . Baugang)によって接着(Adhesion). 9. 9 (1

[C, H 5 F e C H 5] PF ; T

レングリコール、プロピレングリコール、酢酸ア ミルおよび酢酸プチルがある。

さらに本発明は、基版上にパクーン化されたレ ジストを製造する方法を提供する。この方法は、

- (1) 基板を本発明のレジスト組成物で処理、すなわちスピン塗布、噴霧、溶液注型、または浸渍 塗布してレジストー基板接合体を作成し、
- (2) このレジストー基板複合体を約35T~1 80Tの範囲の温度にペーキングし、
- (3) 通用(塩布)されたレジストをパターン化 されたほ式で照射し、
- (4) 照射されたレジストを約35℃~185℃ の範囲の温度に加熱し、
- (5) 照射されたレジストを現位してパターン化されたレジスト基板複合体を生成せしめることからなる。

レジストー基板複合体を製造するために本発明 の方法を実施する際に処理することができる基板 の中には第一クラッド(被道) 最短体、シリコン (ケイ素)ウェハ、二酸化ケイなウェハ、アルミ

このレジスト組成物を到過する点、各種の成分の活別順序は特に重要ではない。ポリマー上00 部につき禁止剤を約5 一約100部、開始剤を約0.5 一約25 部用いると有効な結果が得られることが判明している。好ましい場合として、ポリマー100 部に対して開始剤を5 ~ 70 部、かつポリマー100 部に対して開始剤を1~20 部使用することができる。

ここで有機熔返という用語には、本発明を実施する際にレジスト組成物の製造に使用することができる有機熔延またはそのような有機溶យの混合物が含まれ、たとえば1.2ージメトキシニタン、ジ(2ーメトキシエチル)エーテル、酢数1ーメトキシー2ープロピル、クロロベンゼン、1.1.2.2ーテトラクロロエタン、酢数1ーメトキシー2ーエチル、ジオキサン、メチルイソプテルケトン、シクロペキサノン、ローブタノール、ニチ

ニワムおよびヒ化ガリウムがある。

本発明の方法を実施する際に用いることができる現象剤の例としては塩基水溶液、たとえばNaOH、KOHおよび水数化テトラブチルアンモニウムの水溶液がある。典型的な現象液は、米国メイン州(Naine)、ニュートン社(Nevton)数のシップレー(Shipley)、米国ロードアイランド州(Rhode Island)、イースト・プロビデンス社(East Providence) 数のフント(Hunt)、および米国コキティカット州(Connecticut)、ワリングフェード社(Vailingford) 数のKTIである。

さらに、上記のオニウム塩すなわち開始所は、 所定の被長の光の吸収をよくするため、またはオ ニウム塩を吸収のないスペクトル領域に増増する ため、各種の光増感剤と組合せて使用することが できるということが見出されている。上記の開始 できる典型的な増減剤としては、たとえばペント フェノン、2ークロロチオキサントン、アントラセン、 ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンソフラビン、セトフラビン・T、アントラキノン、9、10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、ペンソフェノン、およびコロネンがある。

また、上記の地感剤を本発明の実施の際に用い

組成物中には、流動四面剤、表面活性剤、反射防

止染料および湿潤剤を用いることもできる。

フェノール樹脂	_	現	(2	別/水
メタークレゾールノボラック	. 1	:	,1	
ポリヒニルフェノール	5	:	1	(浸漬)
t ープチルフェノール				
・ノボラック	5	:	1	(及波)

これらのレジストを現役したところ、 $2 \sim 3$. 5μ mの及が解像できた。

实施例 2

以下のようにして禁止剤の t ープチルナフタレン-2-カルポキシレートを数遣した。

2ーナフトニ酸51.6g(0.3モル)とチオニルクロライド120 叫の混合物を1 時間遠流した。追到のチオニルクロライドを除去した。得られた団体をテトラヒドロフラン150 m L に溶かし、カリウムにープトキシド40g(0.35 モル)を増量しながら加えた。この添加が完了した後反応混合物を4時間遠流し、冷却し、次いで水中に注いだ。得られた団体を追避して集め、水

実施 門 1

市販の各種フェノール樹脂 (分子量約1,00 0) 1. 5 g 、 ジー L ープチルテレフタレート O . 5 g、ジフェニルー 4 - チオフェノキシフェニル スルホニウムヘキサフルオロホスフェート 0. 1 g、お上び1-メトキシー2-プロビルアセテー ト6mLを使用してホトレジスト組成物を型辺し た。これら各種のホドレジスト組成物を、予めへ キサメチルジシラザンで処理しておいたシリコン ウェハの上にスピンコートした。処理したウェハ を90℃で1/2時間ペーキングした。次にこれ らのウェハを転光して仪を形成する照射は、サス (Suss) M A 5 6 接触/近接プリンクーを3 1 3 n mの近位モードで作動させ、云出時間は10~4 0 秒、強度は4.5 mW/dとして行なった。15 光後ウェハを強調空気オーブン中で 6 0 砂間 1 1 0~130℃に加熱し、次に水とKTL351段 & 剤の混合物を用いて現像した。 延用した市販の 「フェノール樹脂」と、現像液混合物および現像 法を次に示す。

で洗い、減圧下で乾燥した。この生成物をnーへキサンで再結品すると融点が 8 8 ~ 9 0 での結晶性の固体が得られた。この製法による生成物は t ープチルナフタレンー 2 ーカルボキシレートであり、これは 6 8 %の収率で得られた。

実施例1の手順に従い、メタークレゾールノボラック樹脂1.5 を、 t ープチルナフタレンー2ーカルボキシレート0.5 を、ジフェニルー4ーチオフェノキシフェニルスルホニウムへキサフルオロホスフェート0.1 を、および1ーメトキシー2ープロピルアセテート6mLを使用してホトレジスト組成物を製造した。実施例1の手順に従って作成した後夏シリコンウェハを、照射時間を15~40秒として像が形成するようにUV光で記光すると、解像度が3.5 μmと良好な、優れたポジ型の像が得られた。

実施例 3

市販のメタークレゾールノボラック間所をジーtープチルテレフタレートまたは tープチルナフ

タレン-2-カルボキシレートと共に用いて別のホトレジスト組成物を製造した。ジーtーブチルテレフタレート容解禁止剤を用いてホトレジストを製造する概には、メタークレゾールノボラック以所1.5 g、禁止剤0.5 g、4ーメトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホキート0.1 g、および光増感剤として9ーフルオレノン0.03 cを使用した。

tープチルナフクレンー2ーカルボキシレートを用いたホトレジストを、メクークレゾールノボラック関版1.5 c、禁止剤0.5 c、4ーメトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート0.1 c、光増級剤としてのペリレン0.01 c、および1ーメトキシー2ープロビルアセテート6 m L と組合せた。

上記のホトレジスト組成物を実施例1の手順に従ってシリコンウェハ上にスピンコートした。ジー t ープチルテレフタレート 禁止剤と g ーフルオレノン光増 5 剤を含有するホトレジスト組成物は3 1 3 n mで5 秒間照射し、t ープチルナフタレ

四気下でカリウム・ロットキシド3.9 を(0.035 モル)を加えた。この混合物を5分間位件し、ジー・ロッチルジカーボネート8.3 c(0.035 モル)を加えた。混合物を2時間位件した。次にこの混合物を水水中に注ぎ、エチルアセテートで三回抽出した。一緒にした有は騒を水でで三回抽出した。一緒にした有は騒を水ですり、水に数和食塩水で洗浄した後、ないで混合物をロータリーエスポレークーで凝縮した。結晶性の間体が行られたした。軽点が14~15℃のヒーブチルカーボネートが収率65%で得られた。

実施例1の手順に従い、初収のメタークレソールノボラック財店1.2 c、 t ープチルー2ーナフチルカーボネート0.8 c、 ジフェニルー4ーチオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート0.1 c および1ーメトキシー2ープロピルアセテート6 m L を川いてホトレジスト組成物を製造した。ウェハにスピンコートし、実施例1に足取したようにして20~40伊茲光

ン-2-カルボキシレートとペリレン地域剤を含 有するホトレジスト机成物は 3 6 5 nm (5 . 3 mW/cd) および 4 0 5 - 4 3 6 nm (8 . 1 m W/cd) で 5 砂間照射した。使用した禁止剤、光 地域剤および被長の組合せを次の表に示する

	光增感剂	UV A (næ)
ジーt-ブチル	9-フルオレノン	. 313
テレフタレート		
ロプチルナフタレ	ペリレン	405-436
ン-2-カルポキシ		365
レート		

上記の条件下KTI350現像液中でレジスト を加工処理した。 1μ mの段が解像できた。

灭旋闭 4

禁止剤のモーブチルー2ーナフチルカーポネートを次の手頭によって型造した。

2ーナフトール 5 c (0. 3 5 モル) モテトラヒトロフラン 9 0 m L に宿かした溶液に、登光容

し、125 Cで30~600間ペーキングした。 ホトレジストをKT I 351と水の1:2.5没 合物中で1分間現像すると、くっきりした2μm のライン/スペースが得られた。

火旋网 5

実施例1の手順に従い、m-クレゾールノポラック協能1.2 s、 4-tープトキシーローピフェニル0.8 s、 ジフェニルー4ーチオフェノキシー1ーフェニルスルホニウムへキサフルオロホスフェート0.1 s など1ーメトキシー2ーポスフェート0.1 s なび1ーメトキシー2ーポスフェート6 m L を用いてホトレジスト組設物を製造した。 波辺したウェハを313 n mのUVに20~40秒間高光し、125 で で 30~50秒間ペーキングし、KT 1351と水の1:1 混合物に浸漬して、くっきりと解像された3μmのライン/スペースを得た。

火炬网 6

市阪のメタークレゾールノボラック以脂1.5

g、 t ープチルー 1 H ーインデンー 3 ーカルボキシレート 5 0 0 em、 ジフェニルー 4 ーチオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート 1 0 0 em および 1 ーメトキシー 2 ープロピルアセテート 6 m しを用いてホトレジスト 机破物を製造した。 このホトレジストを実施例 1 に記むしたようにしてスピンコートし照射した。 3 1 3 n mで 1 5 ー 2 0 秒間照射し、 1 2 5 でで 3 0 ー 6 0 秒間ペーキングし、 K T 1 3 5 1 現像剤と水の 1 : 1 倍被中で 1 分間現像して、 くっきりした 2、 5 μ m のライン/スペースを得た。

实施例 7 。

市阪のメタークレゾールノボラック、 t ーブチルアダマンタンー1ーカルボキシレート、各種の開始剤、および1ーメトキシー2ープロピルアセテートを用いてホトレジスト組成物を登録した。これらのホトレジスト組成物のうちのあるものは、メクークレゾールノボラック1.5 g、 t ーブチルアダマンタンー1ーカルボキシレート500 mg、

RJ2606] 1. 5 g、ジー・アチルアジペート500 gg、4ーメトキシフェニルフェニルコードニウムペキサフルオロホスフェート100 eg、および1ーメトキシー2ープロピルアセテート6 m L で構成されたホトレジスト組成物を、予めペキサメチルジシラザンで処理してシリコンウェハにスピンコートし、ベーキングした。版版ではアリンクーを254n m 近接モードで作動させて登立に対した。京光後ウェハを130で30〜60時間ポストペーキングし、次いでKT1351と水の1:1混合物中で60時間現像した。解像度のよい影像パクーンが3.5μmのライン/スペースで買られた。

实起例 9

実施例8のmークレゾールノボラック樹脂3g をメチルエチルケトン10m L に溶解した。得られた溶液に、 t ープチルー2ーナフタレンカルボ

ジフェニルー4ーチオフェノキシフェニルスルホ ニウムヘキサフルオロホスフェート100mg、お よび1-メトキシー2ープロピルアセテート6m しを共にプレンドして作成じた。別のホトレジュ トの調合では、メタークレゾールノポラック以胎 を1.5m、禁止剤を500m、4ーメトキシブ ュニルーヨードニウムヘキサフルオロホスフェー トを110mおよび1ーメトキシー2ープロピル アセテートを5mL使用した。これら各種のホト レジスト組成物をすでに記載したようにしてシリ コンウェハに望布し、5. 22mW/aの強皮で、 313 nmで10~15秒間、254 nmで2~ 旋例1の手順に従って加工した。スルホニウム合 有ホトレジストでは3μm、ヨードニウム含有ホ トレジストでは 2. 5μmの解復度が得られた。

実施例 8

mークレゾールノボラック協筋 [シェネクタディー・ケミカルズ(Schenectady Chesicals) 烈日

キシレートを1 s、ペリレンを0.02 s、および4 ーメトキシフェニルフェニルョードニウムトリフルオロメクンスルホネートを0.2 s 加えた。リフルオロメクラッドエポキシーガラス回路との上に強布し、乾燥して溶剤を除去した。乾燥した回路板をマイラー(Mylar) 出版型の定させたので、800 Wで安定させたので、7 中圧水銀灯を用いて8インの後のでで3分間以外した。次いで塩でし、KT!351と水の1:1 混合物中で現像した。次いで塩でにニッチの水溶液を用いてこのパターンを回路板にニッチングしてマスクのくっきりしたポジ型像を3た。

上記の結果は本発明の実施の際に使用することができる非常に多くの変形のうちのほんの数例に関するだけであるが、本発明はこれらの実質例の前に記載したずっと広範囲のポリマー、禁止到および開始剤を使用することができるものである。

ガオ出版人ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ 代理人 (7630) 生 沼 街 二